Ueber

Abkömmlinge des Diphenylins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Königl. Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

eingereicht von

Josef Reuland

cand. chem.

aus **Blankenheim** (Rheinprovinz).

Würzburg.

ANTON BOEGLER'SCHE BUCHDRUCKEREI

1889.

Referent: Herr Professor Dr. O. Fischer.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545819_0156

Nachstehende Arbeit wurde im hiesigen Universitäts-Laboratorium ausgeführt.

Möge es mir gestattet sein, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. Fischer, für die gütige Ueberweisung des Themas und die liebenswürdige Unterstützung, welche er mir während der Ausführung der Arbeit zu Theil werden liess, hiermit meinen innigsten Dank auszusprechen.

Das grösscre Interesse, welches sich seit der Entdeckung des Anilins den Amidoderivaten der kohlenstoffreichern aromatischen Kohlenwasserstoffe zugewandt hat, machte es wünschenswert auch die Diamidoderivate des Diphenyls einer eingehenden Bearbeituug zu unterwerfen. Von diesen Diamidosubstitutionsprodukten des Diphenyls sind bis jetzt nur zwei Isomere bekannt: das Benzidin und das Diphenylin. Die Derivate des Benzidins sind bereits näher untersucht und ist das Benzidin gerade in der letzten Zeit wegen seiner schönen Azofarbstoffe, die auch auf vegetabilischer Faser haften, für die Technik von grosser Wichtigkeit geworden. Die bisherigen Untersuchungen des Diphenylins erstreckten sich wesentlich nur auf Bildungsweisen desselben und einige seiner Derivate. Die Bildung des Diphenylins geht mit der des Benzidins vielfach Hand in Hand, so dass beide Isomere meist nebeneinander auftreten und will ich daher in Folgendem eine kurze Uebersicht über die bis jetzt bekannten Bildungsweisen dieser beiden Körper geben.

Im Jahre 1845[1]) erhielt *Zinin* bei der Behandlung des Azobenzols mit Schwefelwasserstoff und nachheriges Versetzen des Reaktionsproduktes mit Schwefelsäure eine

---

[1]) s. Journal für pract. Chemie 36, 93.

sehr charakteristische Base, der er den Namen Benzidin gab. *Zinin* hielt diesen Körper anfangs für ein direktes Reaktionsprodukt des Azobenzols, bis später (1863) *A. W. Hofmann*[1]) nachwies, dass bei der Einwirkung von H_2S auf Azobenzol zuerst Hydrazobenzol gebildet wird, welches dann unter dem Einfluss von Mineralsäuren eine Atomumlagerung erfährt und in die oben erwähnte Base übergeht. Diese Reaktion gewann um so grösseres Interesse, als *Fittig*[2]) bei seinen Arbeiten über Diphenyl die Entdeckung machte, dass bei der Reduktion des bei 233° schmelzenden Dinitrodiphenyl eine Base entstehe, die in ihren Eigenschaften vollkommen mit der aus Azobenzol dargestellten übereinstimmte. Hiermit war der Grund gelegt, über die Constitution des Benzidins Gewissheit und Klarheit zu erlangen und wurde im Jahre 1874 von *G. Schulz*[3]) der Beweis erbracht, dass das Benzidin ein Diparaderivat des Diphenyls sei.

Im Jahre 1876 stellte *G. Schulz*[4]) aus dem bei 93,5° schmelzenden Isodinitrodiphenyl, welches gleichzeitig neben dem das Benzidin liefernden Dinitrodiphenyl bei der Nitrirung des Diphenyls entsteht, eine neue Base dar, der er den Namen Diphenylin beilegte und einige Jahre später[5]) erhielt er bei der Reduktion des Azobenzols mit Zinnchlorür und Salzsäure aus der vom Benzidinsulfat abfiltrirten Flüssigkeit die nämliche Base, die er damals noch als δ Diamidodiphenyl bezeichnete. Erst im Jahre 1881[6]) fand er diese Base als identisch mit der von ihm aus dem Isodinitrodiphenyl dargestellten Base Diphenylin. *Schulz* lieferte dann auch den Beweis, dass bei dem Isodinitrodiphenyl die

---

[1]) Jahresberichte für Chemie 1863 424.
[2]) Annal. d. Chemie 124, 277.
[3]) Annal. d. Chemie 174, 221.
[4]) Ber. d. chem. Ges. IX 547.
[5]) Ber. d. chem. Ges. XI 1754.
[6]) Ber. d. chem. Ges. XIV 613 u. Ann. d. Ch. 207, 342.

beiden Nitrogruppen in verschiedenen Benzolkernen sich befinden und zwar die eine in der Ortho-, die andere in der Parastellung zur Bindungsstelle; folglich musste das Diphenylin ein Paraorthoderivat des Diphenyls sein.

Indem er nämlich das Isodinitrodiphenyl durch Reduktion mit Schwefelammonium in alkoholischer Lösung in ein Isoamidonitrodiphenyl überführte und letzteres diazotirte, gewann er aus dem Perbromid der Diazoverbindung durch Kochen mit absolutem Alkohol ein Isobromnitrodiphenyl, welches bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig p. Brombenzoesäure lieferte. Durch die Bildung der p. Brombenzoesäure wird bewiesen, dass das Brom und die Nitrogruppe im Isobromnitrodiphenyl, also auch die beiden Nitrogruppen im Isodinitrodiphenyl in verschiedenen Benzolkernen vorhanden sind, ferner, dass eine Nitrogruppe im Isodinitrodiphenyl die Parastellung einnimmt.

Das Isodinitrodiphenyl bildet sich aber bei der Nitrirung eines o-Nitrodiphenyls, welches bei der Ueberführung in Amidodiphenyl und aus diesem in die Bromverbindung bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig Orthobrombenzoesäure liefert; folglich ist das Isodinitrodiphenyl ein Orthoparanitrodiphenyl und das Diphenylin, als aus demselben dargestellt, ein Paraorthoderivat des Dyphenyls.

Verschiedene Versuche, die während dieser Zeit zur Darstellung von Diamidoderivaten des Diphenyls unternommen wurden, waren von mehr oder mindergutem Erfolge begleitet. So versuchten *G. Schulz* und *Anschütz* [1]) nach dem *Fittig*'schen Verfahren zur Darstellung des Diphenyls auf ähnliche Weise aus bromsubstituirten Anilinen zu Diamidoderivaten des Dyphenyls zu gelangen; sie erhielten jedoch hierbei nur Azobenzol.

---

[1]) Ber. d. chem. Ges. 9, 1398.

Später erhielt *G. Schulz*[1]) aus der von *Griess* aus Metanibrobenzoesäure duch Reduktion erhaltenen Diamidodiphensäure bei der Destillation mit Kalk Benzidin.

Ein Jahr früher hatte *Struve*[2]) bei der Reduktion einer Dinitrodiphensäure aus Dinitrophenanthrenchinon eine Diamidodiphensäure erhalten, welche bei der Destillation mit Kalk neben Benzidin eine bei 157° schmelzende Base lieferte, von der *G. Schulz* schon früher Erwähnung that und die man anfangs für ein neues Isomeres des Benzidins hielt, die jedoch später von *Schulz* als ein Diamidofluoren erkannt wurde. *G. Schulz* und *H. Strasser*[3]) erwähnen in einer späteren Arbeit einer neuen Bildungsweise des Diphenylins und eines neuen Isomeres derselben. Schon früher gaben sie an, dass bei der Einwirkung von HNO_3 auf p-Bromdiphenyl und p-Nitrodiphenyl neben den Diparaderivaten entsprechende isomere Disubstitutionsprodukte gebildet würden, welche der Paraorthoreihe angehörten. Bei der Nitrirung einer p-Diphenylcarbonsäure erhielten sie eine p-Nitro-o-nitro-p-Diphenylcarbonsäure, welche bei der Reduktion die entsprechende Diamidosäure liefert, die mit Kalk destillirt, Diphenylin gibt.

Gleichzeitig entdeckten sie ein neues Isomeres, indem sie p-Dibromdiphenyl in die Dinitroverbindung überführten, mit Zinnchlorür reducirten und das entstandene Diamidodibromdiphenyl durch lang andauernde Einwirkung von Natriumamalyam entbromten. Sie erhielten so ein Diamidodiphenyl, dessen NH_2gruppen sich wahrscheinlich in der Diorthostellung befinden.

Was nun die bisher dargestellten Derivate des Diphenylins anbetrifft, so sind deren wenige bekannt. *G. Schulz,*

---

[1]) Ber. d. chem. Ges. XI 2174.
[2]) Ber. d. chem. Ges. X 75.
[3]) Ann. d. Chemie 210, 191—195. Ber. XV, 864.

Strasser und *Schmidt*[1]) studirten die salzsauren Salze und die Acetylverbindungen und stellten aus der Tetrazoverbindung des Diphenylin ein δ-Diphenol dar, das sie identisch fanden mit einem von *Linke* aus Phenolparasulfosäure und KOH dargestellten Diphenol. *O. W. Fischer*[2]) führte nach der *Skraup*'schen Reaktion das Diphenylin in ein δ-Dichinolyl über.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. *O. Fischer* stellte ich weitere Derivate des Diphenylins dar, die ich nach der Art ihrer Bildung in vier Gruppen zusammenstelle. In der ersten Gruppe betrachte ich die Einwirkung von Aldehyden auf die freie Base und werde zeigen, dass es Benzylidenverbindungen sind, bei welchen auf 1. Mol. Base 2 Mol. Aldehyd in Reaktion getreten sind, und dass das Reaktionsprodukt wieder spaltbar ist durch Säuren in seine Componenten. Diesen schliesst sich an eine Verbindung von Phtalsäureanhydrid mit Diphenylin und der Diphenylinthioharnstoff. In der zweiten Gruppe betrachte ich einige Azokörper, entstanden aus der Tetrazoverbindung des Diphenylins auf β-Naphthol, Resorcin und Dimethylanilin, in der 3. die Methylderivate und einige Salze der Tetramethylverbindung, in der 4. Gruppe endlich gelange ich zur Betrachtung des Diphenyldicyanids und der aus demselben dargestellten Diphenylorthoparadicarbonsäure und liefere durch Darstellung einiger Salze dieser Säure den Beweis für ihre Dibasicität.

[1]) s. Ann. d. Chemie 207, 330.
[2]) Ber. d. chem. Ges. XVIII p. 630.

I.

Dibenzylidendiphenylin.

$$\begin{array}{l} C_6H_4N = CH \cdot C_6H_5 \\ | \\ C_6H_4N = CH \cdot C_6H_5 \end{array}$$

1 Mol. Diphenylin wird mit 2 Mol. Bittermandelöl mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Schon beim Zusammenbringen der beiden Körper tritt die Reaktion unter Trübung ein. Man erwärmt so lange auf dem Wasserbade, bis alles Wasser verdunstet und das Reaktionsprodukt klar geworden ist. Dasselbe neigt sehr zur Harzbildung und ist als solches leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, schwieriger löslich in Ligroin. Aus der ätherischen Lösung scheiden auf Zusatz von Ligroin kleine rundliche Krystalle in sehr geringer Menge ab. Der so erhaltene Körper ist schwer löslich in Alkohol und Aether, löst sich jedoch leicht in Benzol und krystallisirt aus Benzol und Alkohol in gelben seidenglänzenden Blättchen. Der Schmelzpunkt des reinen Körpers liegt bei 232—233°. Die Ausbeute war so gering, dass von einer Analyse abgesehen werden musste.

Dimetanitrobenzylidendiphenylin.

$$\begin{array}{l} C_6H_4N = CH \cdot C_6H_4NO_2\ (^3) \\ | \\ C_6H_4N = CH \cdot C_6H_4NO_2\ (^3) \end{array}$$

1. Mol. Diphenylin wird in wenig Alkohol gelöst und mit 2 Mol. Metanitrobenzaldehyd einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die Reaktion tritt sofort ein und ist nach kurzer Zeit beendet. Das ausgeschiedene gelbe Krystallmehl löst sich leicht in Benzol, schwieriger in Alkohol und wird aus einer Mischung von Benzol und Alkohol umkrystallisirt. Erhalten wurde der Körper als feines gelbes krystallinisches Pulver. Der Schmelzpunkt liegt bei 184—185°,

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1675 gr geben 0,426 CO_2 und 0,065 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
H 4%	4,31%
C 69,33%	69,31%

0,124 gr gaben 13,8 cc Stickstoff bei 18° und 742 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N 12,44%	12,54%

Diparanitrobenzylidendiphenylin.

$$\begin{matrix} C_6H_4N = CH \cdot C_6H_4NO_2\ (^4) \\ | \\ C_6H_4N = CH \cdot C_6H_4NO_2\ (^4) \end{matrix}$$

Dieser Körper wurde auf dieselbe Weise wie der mit Metanitrobenzaldehyd dargestellt. Er stellt ein roth-gelbes Krystallmehl dar. Der Schmelzpunkt liegt bei 208°.

0,155 gr gaben 0,393 CO_2 und 0,0581 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
H 4%	4,16%
C 69,33%	69,14%

0,224 gr lieferten 24,5 cc Stickstoff bei 15° und 733 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N 12,44%	12,33%

Diorthooxybenzylidendiphenylin.

$$\begin{matrix} C_6H_4N = C_6H_4OH\ (^2) \\ | \\ C_6H_4N = C_6H_4OH\ (^2) \end{matrix}$$

1 Mol. Diphenylin wird mit 2 Mol. Salicylaldehyd einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, bis das Condensationsprodukt klar geworden ist, sodann in absolutem Alkohol gelöst und durch mehrmaliges Umkrystallisiren

gereinigt. Aus der alkoholischen Lösung scheidet der Körper in hübschen gelben Krystallblättern aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 145°.

0,163 gr gaben 0,476 CO_2 und 0,08 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
H 5,10%	5,44%
C 79,60%	79,63%

0.365 gr gaben 24 cc Stickstoff bei 16° und 750 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N 7,14%	7,56%

Difurfuroldiphenylin.

$$\begin{matrix} C_6H_4N = C_5H_4O \\ | \\ C_6H_4N = C_5H_4O \end{matrix}$$

Ein Versuch, diesen Körper, wie die übrigen Condensationen zu gewinnen, misslang, indem das Produkt schnell zur Harzbildung neigte. Es wurde desshalb folgendes Verfahren eingeschlagen. 3 gr Diphenylin wurden in 100 gr absolutem Alkohol gelöst und nach erfolgter Lösung 3 gr Furfurol zugesetzt. Nach 20 stündigem Stehenlassen hatte sich das Furfuroldiphenylin im Form glänzend gelber Blättchen abgesetzt. Diese wurden von der überstehenden Flüssigkeit getrennt und aus absolutem Alkohol mehrmals umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 137°. Das Furforolderivat gibt in alkoholischer Lösung mit Mineralsäuren, namentlich mit Salzsäure prachtvoll rothgefärbte Verbindungen.

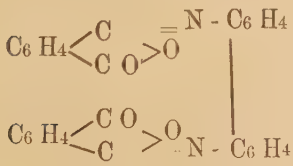
0,2324 gr gaben 0,663 CO_2 und 0,0971 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
H 4,70%	4,64%
C 77,64%	77,79%

0,1807 gr gaben 13 cc Stickstoff bei 8° und 741 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N 8,23%	8,47%

Phtalodiphenylin.



2 Mol. Phtalsäureanhydrid und 1 Mol. Diphenylin wurden innig gemischt und 2 Stunden lang im Oelbade auf 115—120° erhitzt. Die etwas grün gefärbte Schmelze wurde mit Wasser ausgekocht; der Rückstand nach dem Trocknen in Eisessig gelöst und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig wurde der Körper in glänzend weissen Krystallblättchen erhalten. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 255—257°.

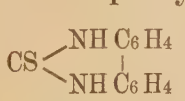
0,1921 gr gaben 0,5317 CO_2 und 0,0632 H_4O.

Berechnet:	Gefunden:
H 3,60%	3,65%
C 75,60%	75,44%

0,1711 gr gaben 10 cc Stickstoff bei 18° und 745 mm Druck.

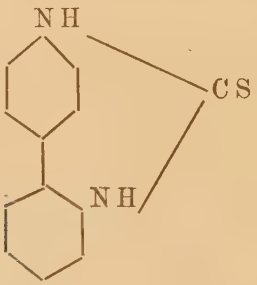
Berechnet:	Gefunden:
N 6,31%	6,61%

Sulfocarbodiphenylin.



5 gr Diphenylin wurden mit 15 gr absolutem Alkohol

und 15 gr Schwefelkohlenstoff 18—20 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt, bis keine H_2S-Entwicklung mehr wahrnehmbar war, sodann der Alkohol und Schwefelkohlenstoff abdestillirt. Der zurückbleibende etwas braun gefärbte Thioharnstoff, erwies sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich und wurde mehrere Male mit heissem Alkohol und Aether ausgewaschen. Zur Analyse konnte durch Kochen mit viel Eisessig und späteres Abdestilliren des grössten Theiles ein genügend reiner Körper erhalten werden. Derselbe schmilzt bei 238°. Mit conc. HCl erhitzt trat kein Senfoelgeruch auf. Dem Körper kommt nach den gefundenen Prozentzahlen obige Formel zu und ist die Constitution desselben wahrscheinlich die folgende:



0,108 gr gaben 0,272 CO_2 und 0,046 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
H 4,42%	4,73%
C 69,02%	68,56%

0,176 gr gaben 19 cc Stickstoff bei 15° und 750 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N 12,39%	12,47%

0,18 gr gaben 0,177 $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S 14,16%	13,49%

II.

Diphenylenbisazo-β-napthol.

$$C_6H_4N = N\text{-}C_{10}H_6OH$$
$$\vert$$
$$C_6H_4N = N\text{-}C_{10}H_6OH$$

1 Mol. Diphenylin wurde in 4 Mol. HCl gelöst und unter guter Kühlung die berechnete Menge Natriumnitrit zugesetzt. Nach vollendeter Diazotirung wurde die Tetrazoverbindung filtrirt und in der Kälte einer filtrirten Lösung von β-Naphthol in der eben genügenden Menge KOH zugesetzt. Der Azofarbstoff schied sich sofort als braunroter Körper ab. Derselbe wurde nach dem Auswaschen auf der Pumpe auf Thontellern getrocknet und wiederholt aus Benzol umkrystallisirt, um ihn von den anhaftenden harzigen Bestandtheilen zu befreien. Der Körper schmilzt bei 243—245° und löst sich in conc. H_2SO_4 mit hochroter Farbe auf.

0,1465 gr gaben 0,415 CO_2 und 0,0555 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
H 4,45%	4,22%
C 77,73%	77,53%

0,182 gr gaben 17,8 cc Stickstoff bei 10° und 742 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N 11,33%	11,43%

Diphenylenbisazoresorcin.

$$C_6H_4N = N\text{-}C_6H_3(OH)_2$$
$$\vert$$
$$C_6H_4N = N\text{-}C_6H_3(OH)_2$$

Dieser Farbstoff wurde auf dieselbe Weise wie der mit β-Naphthol erhalten, indem die Tetrazoverbindung zu einer Lösung von 2 Mol. Resorcin in genau 2 Mol. KOH in der Kälte zugesetzt wurde. Der abgeschiedene Farbstoff

wurde, da er nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, zu seiner Reinigung mehrere Male in KOH gelöst und durch Einleiten von CO_2 wieder gefällt, sodann getrocknet, in Alkohol gelöst und die alkoholische Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Er blieb dann als rotbraunes Pulver zurück.

0,17 gr gaben 0,421 CO_2 und 0,07 H_2O

Berechnet:	Gefunden:
H 4,22%	4,57%
C 67,6%	67,53%

0,235 gr gaben 27,5 cc Stickstoff bei 16° und 750 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N 13,14%	13,46%

Diphenylenbisazodimethylanilin.

Dieser Farbstoff wurde als metallglänzender roter Niederschlag erhalten, indem ich die Tetrazoverbindung des Diphenylins auf Dimethylanilin einwirken liess. Derselbe konnte jedoch nicht genügend rein zur Analyse erhalten werden, weil ihm hartnäckig harzige Bestandtheile anhafteten. Jedenfalls kommt dem Körper die Formel

$$\begin{matrix} C_6H_4N = N\text{-}C_6H_4N\ (CH_3)_2 \\ | \\ C_6H_4N = N\text{-}C_6H_4N\ (CH_3)_2 \end{matrix}$$ zu.

Die erhaltenen Azofarbstoffe färben orange in den verschiedenen Nüancen.

III.

Tetramethyldiphenylin.

$$\begin{matrix} C_6H_4N\ (CH_3)_2 \\ | \\ C_6H_4N\ (CH_3)_2 \end{matrix}$$

Zur Darstellung dieses Körpers wurde eine grössere Menge Diphenylin in das HCl-Salz übergeführt und von dem

trocknen Salze 1 Mol. mit 4 Mol. Methylalkohol in Glasröhren eingeschmolzen und während 2 Stunden im Schiessofen auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der zähflüssige, etwas grün gefärbte Röhreninhalt in H Cl haltiges Wasser gegossen und mit K O H die Basen abgeschieden; hierbei machte sich ein starker Fischgeruch bemerkbar, der auch der reinen Base immer etwas anhaftet. Die abgeschiedenen Basen wurden dann mit Aether extrahirt, der Aether abdestillirt und der Rückstand längere Zeit mit dem 3 fachen Volumen Essigsäureanhydrid gekocht, um etwa unzersetztes Diphenylin oder mitgebildetes Dimethyldiphenylin in die Acetylverbindung überzuführen. Alsdann wurde die Essigsäure abdestillirt und der Rückstand fraktionirt Bei 333—345° und 750 mm Druck ging ein hellgelbes Oel über, welches schon nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte. Zur Reinigung wurden die Krystalle auf dem Thonteller getrocknet und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Schon nach einigen Tagen hatten sich hübsche grosse Krystalle aus der alkolischen Lösung abgeschieden. Herr Dr. *Liweh* im hiesigen mineralogischen Institut hatte die Freundlichkeit, die Krystalle näher zu untersuchen und war das Resultat dieser Untersuchung folgendes:

Krystallsystem monosymetrisch, die Krystalle sind prismatisch durch vorherrschendes Ortho- und Klino-Pinakoid. Die Flächen zeigen ausserdem noch eine Domen- resp. Pyramidenfläche. Für Messungen waren die Krystalle wegen abgerundeter Kanten nicht geeignet. Die Krystalle spalten vollkommen parallel den Klinopinakoid. Das Klinopinakoid ist auch Achsenebne. Auf dem Orthopinakoid ist im convergent polarisirten Lichte eine Axe sichtbar.

Beim Brechen der Krystalle oder Reiben derselben an einander bemerkte ich ein eigenthümliches Leuchten mit blauem Lichte, welches beim Reiben der Krystalle auf einem Uhrglase in der Dunkelheit noch stärker zum Vorschein kam. Herr Professor Dr. *E. Wiedemann* untersuchte die

Eigenschaften dieses Körpers näher. Entsprechend der Ausdrucksweise des Herrn Professors Dr. *E. Wiedemann* zeigt der Körper eine lebhafte Triboluminescenz, eine Untersuchung mit dem Phosphoreskop ergab eine lang andauernde Phosphorescenz oder Photoluminescenz. Besondere Untersuchungen müssen zeigen, ob bei diesem Körper die beiden Eigenschaften in einem ursächlichen Zusammenhang stehen.

Das Tetramethyldiphenylin schmilzt bei 51—52° mit Platinchlorid gibt die Base einen Niederschlag, der sich aber sogleich zersetzt, mit Chloranil gibt sie blaue Färbung.

0,2439 gr gaben 0,7125 CO_2 und 0,1775 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
H 8,04%	8,08%
C 80%	79,66%

0,1943 gr gaben 19 cc Stickstoff bei 11° und 753 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N 11,66%	11,55%

Tetramethyldiphenylinpikrat.

$$\begin{matrix} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ | \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix} . C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

Zu einer Lösung von Pikrinsäure in Alkohol wurde die alkoholische Lösung des Tetramethyldiphenylins zugesetzt, sogleich scheidet sich das Pikrat als hochroter krystallinischer Niederschlag ab. Derselbe wurde in heissem Alkohol gelöst und krystallisirte in schönen, langen roten Nadeln, die der Chromsäure ähnlich sind. Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 199–200°, bei 204° tritt Zersetzung ein.

Die Analyse ergab Zahlen, die für obige Formel gut passten.

0,141 gr gaben 0,289 CO_2 und 0,0654 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
H 4,90%	5,15%
C 56,29%	55,89%

0,173 gr gaben 21,9 cc Stickstoff bei 8° und 738 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
14,92%	14,84%

Monojodmethylat.

$$\begin{matrix} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ | \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix} \cdot CH_3J$$

Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von 1 Mol. Tetramethyldiphenylin mit 2 Mol. Jodmethyl scheidet sich beim langsamen Verdunsten des Alkohol ein Jodmethylat in hübschen, weissen etwas rosagefärbten Nadeln ab. Dasselbe wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallirt und schmilzt bei 184°. Es ist leicht löslich in Alkohol und Wasser, in Aether fast unlöslich.

0,2085 gr gaben 0,129 AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
33,24% J.	33,42%

Dijodmethylat.

$$\begin{matrix} C_6H_4N(CH_3)_2 \cdot CH_3J \\ | \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \cdot CH_3J \end{matrix}$$

Um auch zu dem mit 2 CH_3J enthaltenden Jodmethylat zu gelangen, wurde 1 Mol. Tetramethyldiphenylin mit 4 Mol. Jodmethyl und Methylalkohol im geschossenen Rohre während 6 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten hatte sich das Jodmethylat in schön ausgebildeten gelben Krystallen abgesetzt. Dasselbe wurde aus verdünntem Alkohol umkrystal-

lisirt. Das Jodmethylat schmilzt bei 196°, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol.

0,1923 gr gaben 0,172 Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J 48,47%	48,33%

IV.

Diphenylorthoparadicyanid.

$$\begin{matrix} C_6H_4CN\ (o) \\ | \\ C_6H_4CN\ (p) \end{matrix}$$

Zur Darstellung des Dicyanids schlug ich das von *Sandmeyer* vorgeschlagene Verfahren „Ersetzung der Amidogruppe durch Cyan“ [1]) ein und arbeitete genau nach der für Benzonitril gegebenen Vorschrift.

25 gr $CuSO_4$ wurden in 150 gr H_2O heiss gelöst und in diese Lösung 28 gr 96% Cyankalium eingetragen. Das ausgeschiedene Kupfercyanür löste sich im Ueberschuss von Cyankalium wieder auf. Die Flüssigkeit wurde in einem Kolben, der mit Kühler und Tropftrichter versehen war, auf dem Wasserbade erwärmt und tropfenweise unter beständigem Umschütteln die aus 9,2 gr Diphenylin in 80 gr Wasser und 20,6 gr HCl (1,17 spec. Gew.) und 8 gr $NaNO_2$ (90 %) bereitete Tetrazoverbindung zugesetzt. Die Kupferlösung färbte sich hierbei röthlich und auf der Oberfläche derselben schied sich das Dicyanid als dunkelporöse Masse ab. Dieses wurde zerrieben, die Flüssigkeit mit Aether extrahirt und in diesem Aether das feste Dicyanid gelöst. Die ätherische Lösung war stark gefärbt. Zur Reinigung des Dicyanids wurde der Rückstand, nachdem der Aether verdunstet war, in verdünntem Alkohol gelöst und diese Lösung einige Zeit mit Thierkohle gekocht. Die abfiltrirte Flüssigkeit war nur mehr schwach gefärbt und gab beim

[1]) Ber. XVII. 2653.

Erkalten schöne, etwas gelb gefärbte Krystallblätter, die nochmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden. Das Dicyanid schmilzt bei 152° - 153°.

0,1835 gr gaben 0,5525 CO_2 und 0,068 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
H 3,92%	4,11%
C 82,35%	82,11%

0,1625 gr gaben 19 cc Stickstoff bei 13° und 748 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N 13,72%	13,73%

Diphenylorthoparadicarbonsäure.

$$C_6H_4COOH\ (^2)$$
$$|$$
$$C_6H_4COOH\ (^4)$$

Dieselbe wurde durch mehrstündiges Kochen des Dicyanids mit Kalilauge erhalten, bis Lacmuspapier keine Ammoniakentwicklung mehr anzeigte. Nach dem Erkalten wurde die alkalische Flüssigkeit mit HCl behandelt, die abgeschiedene Säure auf der Pumpe abgesaugt und in verdünntem Alkohol gelöst. Diese Lösung wurde dann noch einiger Zeit mit Thierkohle behandelt, die von der Thierkohle abfiltrirte Flüssigkeit gab beim Erkalten und allmählichen Verdunsten des Alkohols schöne weisse Krystallblättchen, die bei 251—252° schmelzen.

0,1475 gr gaben 0,370 CO_2 und 0,059 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
H 4,13%	4,44%
C 69,42%	69,28%

Nunmehr sind 4 Diphenyldicarbonsäuren bekannt:

Diphensäure diortho. Schmelzpunkt 228°.

Isodiphensäure ortho meta. Schmelzpunkt 216°.

Diphenyldicarbonsäure dipara aus Benzidin.

Diphenyldicarbonsäure orthopara. Schmelzpunkt 251—252° aus Diphenylin.

Zur Darstellung des Silber- und Kupfersalzes wurde die Säure in das Ammoniumsalz übergeführt, welches in wässeriger Lösung erhalten wurde, wenn man die Säure in verdünntem NH_3 löst und bis zum Verschwinden des überschüssigen NH_3 auf dem Wasserbade erwärmte.

Zu der noch warmen Lösung des Ammoniumsalzes wurde dann Silbernitrat so lange zugesetzt, als noch eine Fällung stattfand. Das Silbersalz scheidet sich hierbei als flockiger weisser Niederschlag ab, der nach dem Auswaschen und Trocknen ein rein weisses Pulver darstellt. Das Silbersalz schmilzt bei 235—237°. Beim Kochen mit Wasser oder Alkohol zersetzt es sich unter Abscheidung von metallischem Silber. In Ammoniak ist dasselbe leicht löslich.

0,224 gr des trockenen Salzes hinterliessen beim Glühen im Porzellantiegel 0,1052 gr metallisches Silber.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_4COO\,Ag$	
$\vert$	
$C_6H_4COO\,Ag$	
Ag 47,36%	46,96%

Das Kupfersalz scheidet sich als blaugrünes krystallinisches Pulver beim Zusammenbringen des Ammoniumsalzes mit Kupferacetlösung ab. In Wasser ist dasselbe schwer löslich.